



TITLE:

多孔性配位高分子の合成と性質

AUTHOR(S):

植村, 卓史

CITATION:

植村, 卓史. 多孔性配位高分子の合成と性質. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2013, 2012: 107-108

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/173957>

RIGHT:

多孔性配位高分子の合成と性質

Synthesis and properties of porous coordination polymers

京都大学工学研究科 合成・生物化学専攻 植村 卓史

【背景と目的】

金属イオンと有機配位子の自己集合からなる多孔性配位高分子は、ゼオライトといった従来の多孔性材料と異なる吸着能や分離能が注目され、近年さかんに研究がなされている。多孔性配位高分子は、金属イオンと有機配位子の組み合わせにもとづく高い設計性を有しており、細孔サイズ、次元性、表面環境を自在に制御することが可能である。これまでに多くの多孔性配位高分子が合成され、多様なガス分子に対する選択的吸着が報告されてきた。選択的吸着では、分子サイズの違いにもとづいた選択的吸着や、配位高分子の骨格と気体分子の相互作用による選択的吸着などが報告されている。本研究では我々のグループで合成した二酸化炭素を選択的吸着する多孔性配位分子について、二酸化炭素との相互作用の詳細な情報を得ることを目的として量子化学計算を行った。本計算から得られる結果は、多孔性配位高分子の設計と選択的吸着の機構解明において重要な知見を与えるものである。

【検討内容】

今回合成した多孔性配位高分子、 $[\text{Cu}_2(\text{PF}_6)_2(\text{bpy})_2]_n$ ($\text{bpy} = 4,4'$ -bipyridyl) において、二酸化炭素を選択的に吸着することを見出した。この選択的吸着は、骨格中に組み込んだアニオン(PF_6^-)部位と二酸化炭素分子との相互作用によるものであると考えられた。そこで、二酸化炭素分子をアニオン部位近傍に配置し、その相互作用エネルギーの検討を行った。モデル構造として無限骨格の構成要素とみなせる $[\text{Cu}_2(\text{PF}_6)_2(\text{pyridine})_4]_n$ を採用し、計算にはGaussian09を用いて密度汎関数法(汎関数はM06-2X)による構造最適化を行った。基底関数には、CuにはStuttgart-Dresden-Bonn (SDD)、Fには6-311+G (d)、CとHには6-31G (d)、Hにはその他には6-311G (d)を用いた。またCuの内核電子についてはECP(SDD)で置き換えた。

【結果・考察】

構造最適化の結果、二酸化炭素分子が Cu-アニオンの軸方向に対してほぼ平行に並び、2つのF原子に挟まれた位置にある時に安定化されることが明らかとなった。アニオン中のF原子が負電荷を帯び、二酸化炭素上のC原子が正電荷を帯びており、これらの電荷による相互作用が有効に働いているためと考えられる。また、得られた安定化エネルギーは、吸着等温線から計算した吸着エネルギーとほぼ一致した。この結果は、アニオン部位と二酸化炭素に働く相互作用が選択的吸着に寄与しているという予想を裏付けるものである。多孔性配位高分子の選択的吸着では、本系においても細孔サイズだけではなくアニオン部位との相互作用も寄与していることを明らかにし、多孔性配位高分子を設計し吸着能を制御する上で重要な指針を得ることに成功した。

【発表論文】

“Highly Selective CO₂ Adsorption Accompanied with Low-Energy Regeneration in a Two-Dimensional Cu(II) Porous Coordination Polymer with Inorganic Fluorinated PF₆⁻ Anions”

Shin-ichiro Noro, Yuh Hijikata, Munehiro Inukai, Tomohiro Fukushima, Satoshi Horike, Masakazu Higuchi, Susumu Kitagawa, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura

Inorg. Chem., 2013, **52**, 280.

【参考論文】

なし